

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-125521

(43)Date of publication of application : 21.05.1993

(51)Int.Cl. C23C 14/06  
C23C 14/32  
F16C 33/12  
F16J 15/28

(21)Application number : 03-310012

(71)Applicant : RIKEN CORP

(22)Date of filing : 30.10.1991

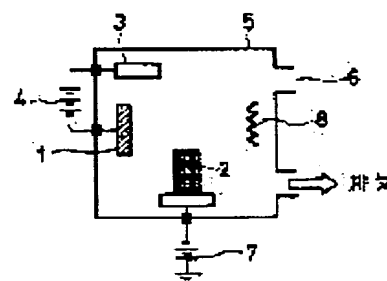
(72)Inventor : KOMURO TOSHIKI

## (54) SLIDING MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To manufacture a sliding material having a TiN film excellent in adhesion by coating a base material with a film constituted of specified ratios of Ti, Ni and N and in which TiN and metallic Ni are present.

**CONSTITUTION:** In a vacuum chamber 5 under prescribed vacuum pressure, a potential to form a cathode is impressed on an alloy target constituted of titanium-nickel from a power source 4 to generate arc discharge between the cathode 1 and an anode 3 and to emit titanium ions and nickel ions from an alloy target. At this time, voltage is impressed on a substrate 2 from a bias power source 7, and the metallic ions emitted from the cathode 1 are collided on the surface of the substrate at high energy to form a film (having about 1 to 50 $\mu$ m thickness) having a compsn. constituted of, by atomic ratio, titanium: nickel:nitrogen=1:0.05-1.2:0.2-1.2 and in which titanium nitride and metallic nickel are present. In this way, a sliding material constituted of a composite hard material coated with a titanium nitride film excellent in adhesion can be obt'd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-125521

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/06		8414-4K		
	14/32	7308-4K		
F 1 6 C 33/12	A	6814-3J		
F 1 6 J 15/28		7197-3J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-310012

(22)出願日 平成3年(1991)10月30日

(71)出願人 000139023

株式会社リケン

東京都千代田区九段北1丁目13番5号

(72)発明者 小室 寿朗

新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リケン  
柏崎事業所内

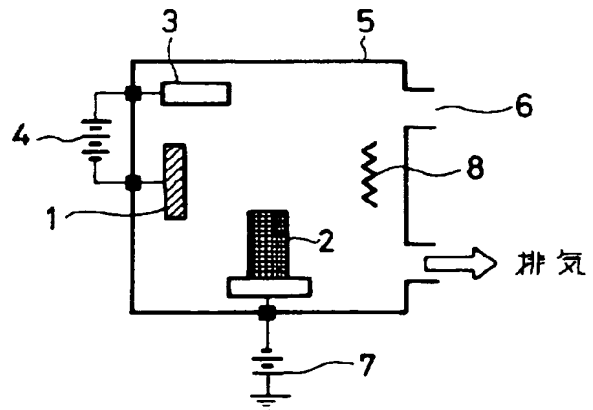
(74)代理人 弁理士 村井 卓雄

(54)【発明の名称】 摺動材料及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 密着性に優れた窒化チタン皮膜を有する摺動材料を提供する。

【構成】 皮膜が構成元素の原子比でチタン：ニッケル：窒素＝1：0.05～1.2：0.2～1.2の範囲からなる組成を有し、かつ窒化チタンと金属ニッケルが存在する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成元素比が原子比でチタン：ニッケル：窒素＝1：0.05～1.2：0.2～1.2の範囲からなる組成を有し、かつ窒化チタンと金属ニッケルが存在する皮膜を基材に被覆したことを特徴とする摺動材料。

【請求項2】 PVD法によりチタン、ニッケル及び窒素を混合した気相と基材を接触させることを特徴とする摺動材料の製造方法。

【請求項3】 構成元素比が原子比でチタン：ニッケル＝1：0.05～1.2からなる合金を蒸発源とし、陰極アークプラズマ式イオンブレーティング方式によりチタンおよびニッケル原子のプラズマを陰極表面から飛び出させ、このプラズマに窒素ガスを導入して生成したプラズマと、バイアス電圧をかけた基材とを接触させることにより該基材の上に皮膜を被覆することを特徴とする請求項2記載の摺動材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、摺動特性に優れた皮膜によって被覆された摺動材料およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より自動車のエンジン部品、各種機械部品などの摺動部には摺動特性にすぐれた皮膜を形成できる表面処理を施した基材が使用されている。従来より行われている表面処理には、窒化、クロムめっき、モリブデン溶射などがある。しかし、近年摺動部品の使用条件が高速度化かつ高荷重化するに伴い、部品に要求される摺動特性はますます過酷なものとなり、従来の表面処理では対応できない場合がある。更に優れた耐摩耗性及び耐焼付性を有する皮膜が望まれていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような要請に対し、最近PVD（Physical Vapor Deposition）法により摺動部材の摺動面に金属窒化物や金属炭化物などの皮膜を被覆することが提案されている。

【0004】TiN、TiC、CrNなどのPVD皮膜は、優れた耐摩耗性、耐焼付性を示しており、特に窒化チタンや窒化クロムなどが実用化可能な皮膜として注目されている。

【0005】しかし、これらセラミックス皮膜は高い硬度を有し、耐摩耗性及び耐焼付性においてクロムめっきなど従来の表面処理により作られる皮膜を凌いでいるものの、窒化チタンは基材との密着力が低く、上記各種部品用として一般に要求される3μm以上の厚い皮膜をコーティングすることは容易でない。このため窒化チタンは耐摩耗性及び耐食性が優れているものの、皮膜とした場合これら特性が十分に発揮できないという問題があった。

【0006】セラミックス皮膜の密着性改善のため、基材と皮膜の両者と密着性の強い異種金属皮膜をアンダーコーティングすること、またはセラミックス皮膜を形成している金属元素の純金属皮膜をアンダーコーティングすることが試みられている。

【0007】さらに、特公昭53-19325号のようにTi又はZrの炭化物又は窒化物の組成、すなわちN又はC含有量を皮膜の厚み方向で変えることも公知である。また、特開昭62-188856号にて本出願人は窒化クロムと金属クロムの比率を変化させる皮膜を提案した。しかし、これらの密着性向上の対策はこれらの皮膜を被覆した複合硬質材料の製造工程を複雑にする。

【0008】一方、特開昭64-79373号によれば密着性に優れた硬質皮膜としてNi-TiC複合皮膜が提案されている。しかし、炭化物皮膜形成のための炭素源としてアセチレン、メタンなどの炭化水素を使用するため、皮膜生成中に真空チャンバー内にすす状カーボンが発生しやすく、チャンバーが汚れ、皮膜に付着して皮膜に欠陥が生じる恐れがある。またチャンバーが汚れるため真空引き時間が延びるなど、問題が多く、窒化物系皮膜に比べ炭化物系皮膜は工業生産には適さない。

【0009】したがって、本発明は密着性に優れた窒化チタン系皮膜を被覆した複合硬質材料からなる摺動材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】したがって、上記目的を達成する本発明の摺動材料は、構成元素比が原子比でチタン：ニッケル：窒素＝1：0.05～1.2：0.2～1.2の範囲からなる組成を有し、かつ窒化チタンと金属ニッケルが存在する皮膜を基材に被覆したことを特徴とする。すなわち、本発明は、基材表面に窒化チタンとニッケルからなる皮膜が形成されていることを特徴とする。

【0011】皮膜を構成するチタン、ニッケル、および窒素のうちニッケルは窒化物を形成し難い元素であり、一方チタンは窒化物を形成しやすい元素である。そこでチタンとニッケルの金属元素の前者を窒化物とし、後者を金属状態で皮膜中に複合させることができる。複合皮膜の構成元素の組成は、チタン量を1とした場合、原子比でチタン：ニッケル：窒素＝1：0.05～1.2：0.2～1.2の範囲に限定される。チタンに対するニッケルが原子比0.05以下では密着性においてニッケルの効果が顕著でなく、また原子比が1.2を上回ると硬度が低下し皮膜の耐摩耗性が低下する。窒素はチタンに対する原子比が0.2以下では窒化チタンの生成が少なくなるので硬度が低くかつ耐摩耗性が低い。またこの原子比が1.2を上回る皮膜の硬さが高くなり過ぎ、相手材の摩耗が増加すると共に皮膜中に占める窒化物成分が多くなり密着性も低下する。皮膜の厚みは1～50μmであることが望ましい。

【0012】本発明においては、PVD法によりチタン、ニッケルおよび窒素を混合した気相と基材を接触させることにより上記摺動材料を製造することができる。被覆する基材材料は、鉄系材料、アルミニウム系材料、および、チタン系材料より用途により選択される。基材は板状など任意の形状であってよいが、以下主として板状基材（すなわち基板）を例にとって説明する。

【0013】以下詳しく説明するPVD法は、CVD（Chemical Vapor Deposition）法などに比べ低温処理に類するが、ガスが基板に蒸着するときにその熱を基板に放出することによる基板への入熱は避けられないので、できれば耐熱性のある鉄系材料を基材として使用することが望ましい。

【0014】チタン及びニッケルの蒸気に窒素を混合した気相中プラズマを発生させると、チタンはイオン化し、窒素イオンと化合し窒化チタンを形成する。その結果、基板表面に窒化チタン+ニッケルの皮膜が形成される。

【0015】本発明で用いるPVD法は、皮膜を形成する技術であり、基本的には蒸着、スパッタリング、イオンブレーティングの三法に分類することができる。特に、本発明では、チタン、ニッケルの蒸気物質を窒素と反応させて窒化チタン+ニッケルの皮膜を基板上に堆積させる反応性イオンブレーティング法が最も好ましい。

【0016】チタンとニッケルの混合蒸気を得る方法としては、チタン、ニッケルを個別に蒸発させてもよいし、チタン-ニッケル合金を蒸発させてもよい。ただし別個に蒸発させると、蒸発源および電子ビームなどの蒸発設備が複数個必要となり、装置が複雑、大型化し、また機械操作も繁雑となるので、チタン-ニッケル合金を蒸発材として使用したほうが工業的には望ましい。

【0017】また蒸発方式に関しては、HCDガンや電子ビームなどの高エネルギービームを合金蒸発源に照射して溶解し、蒸気を得る方法がある。図2にHCDガンによる蒸発装置の例を示す。図中、11はアルゴンガス導入口、12は電子銃、13は蒸発源、14は水冷銅るつば、15は収束コイル、16は窒素ガス導入口、17は基板、18は真空チャンバー、19はヒーターである。この装置ではニッケルとチタンは別々の蒸発源14から蒸発され、真空チャンバー18内で混合される。高エネルギービームにより蒸発させる方法では、チタンとニッケルの蒸気圧が異なり同時に溶解すると蒸気圧の高いニッケルの方が最初に蒸発してしまい、ニッケルとチタンの組成比が安定せず皮膜組成の制御が難しい。

【0018】これに対し陰極アークプラズマ式イオンブレーティング方式ならびにスパッタリング方式は、合金材料を陰極ならびにターゲットとして合金を同時に蒸発することができるので、蒸発材の組成を皮膜に容易に転写することができ、安定して組成を維持できる。またスパッタリングとは、アルゴンガスをターゲットに衝突さ

せ、ターゲット粒子を叩きだしコーティングするので、陰極アークによる高密度エネルギーをもって陰極より蒸発粒子が飛出す陰極アークプラズマ式イオンブレーティング方式に比べ、蒸着粒子のエネルギーが小さく密着力が低い。

【0019】すなわち工業的生産を考慮すれば、本発明材料のもっとも好ましい製造方法は、所望組成のチタン-ニッケルの合金を陰極とする陰極アークプラズマ式イオンブレーティング方式である。この製造方法により、小型で簡略な装置により、所定のニッケル-窒化チタン組成を安定して維持でき、かつ密着力も高い皮膜を容易に形成できる。

【0020】皮膜形成にあたっては、窒素ガス量を基材より皮膜表面に向かい順次多くしたり、また複合皮膜中の窒化チタンに対するニッケル比を基材との境界部では高く、皮膜表面に向かって逐次低くしたりすることは、複合皮膜の密着性を更に高めるうえで有効である。

【0021】

【作用】窒化チタンのような窒化物単一相を基板に被覆した場合、基板と皮膜の界面で金属相からセラミックス相に急激な変化が生じ、その間の化学組成、結晶構造および線膨張係数が大きく異なるため皮膜の密着力が乏しく、セラミックス皮膜が剥離しやすい傾向にある。これに対して本発明による皮膜は、セラミックスと金属が混合した複合相をもついわゆるサーメットであるため、窒化物単一相のセラミックス皮膜と比較し、基板と皮膜の界面においては結晶構造や線膨張係数などの変化が小さく、基板に対する密着性が強い。またアンダーコーティングすることなしに、簡単な工程で密着性の高い複合硬質材料を製造することができる。

【0022】PVD法によるセラミックス皮膜は、一般に製造直後には圧縮応力下にあるので、摺動部品使用中に引張り力が加わることにより皮膜にクラックが発生し、腐食発生の起点となることがしばしばみられるが、本発明の皮膜を構成する材料はサーメットであるためセラミックス単相に比べ、皮膜に靱性がありクラックが生じにくく、クラック発生によって引き起こされる腐食も抑制される。

【0023】以下実施例により本発明を詳しく説明する。

【0024】

【実施例】

実施例1

本実施例では材質がSKD61材の基板を使用し、その表面に窒化チタン+ニッケル皮膜を以下の工程で厚み5μmに形成させた。PVD処理には、図1に概略を示す陰極アークプラズマ式イオンブレーティング装置を用いた。

【0025】基板2をフロン洗浄し、表面に付着した汚れを取り充分清浄化して、イオンブレーティング装置の

真空チャンバー5内に挿入した。チャンバー内圧力が $1.3 \times 10^{-3}$  Paになるまで真空引きを行なってから、イオンブレーティング装置に内蔵されているヒーター8により300～500℃で加熱して基板5の内在ガスを放出させ、その後200℃まで冷却した。チャンバー内圧力が $4 \times 10^{-3}$  Pa以下になった時点で、電源4からチタン-ニッケルからなる合金ターゲットに陰極1となる電位をかけ、陰極1と陽極3の間の電位により前者の表面でアーク放電を発生させて、チタンイオンとニッケルイオンを合金ターゲットから飛び出させた。

【0026】この際基板2には電源7からバイアス電圧を-700～-900V印加しておき、陰極1より飛び出した金属イオンを基板表面に高エネルギーで衝突させる、いわゆるボンバードクリーニングにより基板表面の酸化物除去と活性化処理を行なった。その後バイアス電圧を低下させ金属イオンを基板表面に堆積させながら、窒素ガスを導入口6からチャンバー5内に導入し、金属のプラズマ内を通過することにより窒素をイオン化するとともに、真空チャンバー5内を $1.2 \times 10^{-1} \sim 1.6$  Pa程度の圧力とした。さらにバイアス電圧を-10\*20

本発明皮膜の構成元素の原子比 (Ti : Ni : 窒素)

蒸発源組成 (at%)		雰囲気圧力 (Pa)								
		0.12			0.77			1.60		
Ti	Ni	Ti	Ni	N	Ti	Ni	N	Ti	Ni	N
90	10	1	0.12	0.51	1	0.11	0.70	1	0.13	1.01
80	20	1	0.28	0.53	1	0.28	0.69	1	0.27	1.00
50	50	1	0.10	0.53	1	1.10	0.68	1	1.11	0.95

本発明皮膜の微小硬さ測定値を表2に示した。測定はマイクロピッカース硬さ計を用い、荷重は10g、保持時間15秒で実施した。

※【0029】

【表2】

※

本発明皮膜の微小硬さ測定結果 H<sub>v</sub> V (10)

蒸発源組成		雰囲気圧力 (Pa)		
		0.12	0.77	1.60
90	10	2412	2267	2150
80	20	2070	2040	1935
50	50	1105	1251	1186

以上の結果より本発明皮膜は、微小硬さが1100以上 50 で耐摩耗性は良好であることが分かる。

\* -100V印加して基板表面にイオンブレーティング皮膜を形成させた。所定の膜厚形成後、真空チャンバ内で200℃以下になるまで冷却してから、基板2をチャンバ5から取り出した。

【0027】以上のような方法で皮膜を5μm形成した。さらに同様の方法により、組成比を変化させたチタン-ニッケル合金蒸発源を使用し、かつ窒素流量を変化させ様々な雰囲気圧下で形成した皮膜の組成、各元素の原子比および硬度を調べた。組成および原子比は、XPS (X線光電子分光法) によって分析した。分析にはチタン2P3、ニッケル2P3、窒素1S電子の各スペクトルを用いた。各スペクトルのエネルギー値を比較し、組成を分析した結果、皮膜では窒素とチタンは化合して窒化チタンを形成し、ニッケルは金属状態であることが確認された。また皮膜構成元素の原子比の測定結果は表1のとおりである。表内の数字は、チタンを1とした場合のニッケルと窒素の原子比を示した。

【0028】

【表1】

## 【0030】実施例2

科研式摩耗試験機により本発明材料の摩耗試験を実施した。基板材質がSKD-61材で、形状は縦5×横5mm×長さ20mm、長手方向の一方の先端をR6mmの曲面とした試験片を用い実施例1にて記述した方法により、先端の曲面部に10μmの厚さで本発明皮膜を被覆した。皮膜の元素比は、チタン：ニッケル：窒素=1：0.27：1.00であった。

【0031】比較例として試験片先端R部に厚さ100μmのクロムめっき、およびイオンブレーティング法により厚さ3μmの窒化チタン皮膜を形成した試験片を用いて試験を行なった。試験は、表面処理を施した試験片の先端R部をドラム状に加工した相手材の外周部に曲面向士が線接触するように合わせ、所定荷重を加え、所定速度で回転する。潤滑は、モーターオイルを接触部に一\*

## 摩耗量測定結果

番号	表面被覆	皮膜摩耗量	相手材摩耗量	備考
1	窒化チタン+ニッケル皮膜	0.9	26	実施例
2	クロムめっき	100	100	比較例
3	窒化チタン	0.9	31	比較例

【0035】表3より次のことが分かる。比較例であるクロムめっき品に比べ、本発明実施例は皮膜摩耗量が約1/100と大幅に減少し、また窒化物を形成しないニッケルを含有しているにも拘らず窒化チタンをイオンブレーティングした比較例の摩耗量と同程度である。また相手材の摩耗もクロムめっき品に対して大幅に減り、しかも窒化チタン皮膜の比較例より15%程度減少している。窒化チタンとニッケルからなる皮膜に関する本発明実施例は、相手材を摩耗させるアタック性が窒化チタン皮膜より低く、総合的摩耗性能において窒化チタン皮膜よりも優れている。また表3より本発明の皮膜は、比較例であるクロムめっきに比べ耐摩耗性が大幅に向上していること、および窒化チタンと比較しても同程度以上であることが明らかである。

## 【0036】実施例3

本発明皮膜の密着性を評価する測定は、ツイスト試験と呼ばれる方法により、外周部に皮膜を被覆したリング状試験片の合い口部の一方端部を固定し、他の一方端部を※

## 密着性測定結果

	本発明皮膜	窒化チタン
剥離が生じたねじり角の比	1.15	1

一般に皮膜の膜厚が厚いほど密着性が劣るが、本発明皮

\*定量供給して行なった。

【0032】試験条件は次の通りである。

摺動相手材：FC25材

摩擦速度：8m/秒

摩擦距離：150km

接触荷重：4kg

潤滑条件：潤滑油 モーターオイル#30

油温：80℃

供給量：250cc/分

【0033】皮膜摩耗量および相手材摩耗量の測定結果を表3に示した。結果は、クロムめっき皮膜の試験結果を100とした相対値で表した。

【0034】

【表3】

※ねじって皮膜の剥離が生ずるまでのねじり角を測定する方法により行なった。

【0037】測定に供した試験片は、外径φ86mm、内径φ82mm、厚さ3mmのSKD11材のリング形状をしており、リングの一箇所のみ切断されたことにより形成される合い口部を有している。

【0038】実施例1に記載の方法で、試験片外周表面にチタン：ニッケル：窒素=1：1.11：0.95原子比で構成される窒化チタン+ニッケルの複合皮膜を10μm被覆した。

【0039】比較例として、実施例と同材質かつ同寸法の試験片外周にイオンブレーティングにより窒化チタンの単一相を3μm皮膜した試験片を用いて同様の試験を行なった。密着性試験結果を比較例のねじれ角を1とした角度の比で表4に示した。

【0040】

【表4】

膜は、窒化チタンに比べ皮膜が厚いにもかかわらず、剥

離が生ずるまでのねじり角が大きく、密着性が優れている。

【0041】

【発明の効果】以上説明したことから明かなように、本発明は基材表面に窒化チタンとニッケルの複合皮膜を被覆することによって、窒化チタン被覆に比較して皮膜の密着性に優れており、相手材摩耗に対するアタック性が低い複合硬質材料を提供するとともに、かかる複合硬質材料を簡単な工程により安定して製造し得る方法を提供できる。

【0042】本発明材料は、ピストンリング、カムフォロアなどのエンジン部品さらにはシューディスクなどのエアコンプレッサー部品をはじめとする摺動部品や切削工具などに好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】陰極アークプラズマ式イオンブレーティング装置説明図である。

【図2】HCD式イオンブレーティング装置説明図である。

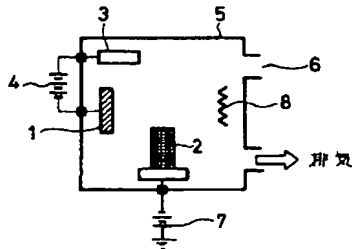
\*

\*【符号の説明】

- 1 陰極
- 2 基板
- 3 陽極
- 4 アーク電源
- 5 真空チャンバー
- 6 窒素ガス導入口
- 7 バイアス電源
- 8 ヒーター

- 10 11 アルゴンガス導入口
- 12 電子銃
- 13 蒸発源
- 14 水冷銅るつぼ
- 15 収束コイル
- 16 窒素ガス導入口
- 17 基板
- 18 真空チャンバー
- 19 ヒーター

【図1】



【図2】

